Über die

Tetraphenylharnsäure

und über

aromatische Isocyanate aus Senfölen

und

Aminen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg Wirsing

aus Schweinfurt.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0178

Inhalt.

I. Neue Darstellungsweise von aromatischen Harnsäurederivaten.

Seite

a. Einleitung: Geschichte der Harnsäure und ihrer bis jetzt bekannten Derivate 7

b. Experimenteller Teil: Neue Darstellungsweise aromatischer Harnsäurederivate 18

1. Tetraphenylharnsäure aus Phenylcyanat und Acetanilid 20

Nachweis der Konstitution der Tetraphenylharnsäure durch Einwirkung folgender Reagentien auf dieselbe 20

Rauchende Salzsäure 25

Salpetersäure 26

Chromsäure, Kaliumpermanganat 27

Alkoholisches Kali 28

Schmelzendes Kali 28

Konzentrierte Kalilauge 29

Zinkstaub oder Eisenfeile mit Salzsäure, Essigsäure oder Alkalien 29

Zinkstaub 29

Trockene Destillation der Tetraphenylharnsäure . 30

2. p-Tolyl(1)-triphenyl(2, 3, 4)harnsäure 31

3. Phenyl(1)-tri-p-Tolyl-harnsäure 32

Einwirkung von o- und p-Amidoacetophenon auf Phenylcyanat 32

4. s. o-Acetodiphenylharnstoff 35

Kondensation von o-Amidoacetophenon mit Phenylcyanat 36

5. s. p-Acetodiphenylharnstoff 37

II. Überführung aromatischer Senföle in Isocyanate.

Seite

a. Einleitung: Geschichte über die Substitution von Schwefel für Sauerstoff 38
b. Experimenteller Theil: Darstellung der Senföle 38
1. Darstellung von p-Tolylcyanat aus p-Tolylsenföl 45
2. Darstellung von o-Tolylcyanat aus o-Tolylsenföl 46
3. Bildung von α- und β-Naphtylisocyanat aus α- und β-Naphtylsenföl 47

III. Über die Darstellung von aromatischen Isocyanaten aus Aminen und Phosgen.

1. Phenylisocyanat aus Anilin und Phosgen 50
2. p-Tolylisocyanat aus p-Toluidin und Phosgen 50
3. o-Tolylisocyanat aus o-Toluidin und Phosgen 50
4. as. m-Xylylisocyanat aus as. m-Xylidin und Phosgen . 51
5. α-Naphtylisocyanat aus α-Naphtylamin und Phosgen . 52
a. α-Dinaphtylharnstoff 52
b. α-Dinaphtylamin 52
6. β-Naphtylisocyanat aus β-Naphtylamin und Phosgen . 53
a. β-Trinaphtylharnstoff 54
b. β-Dinaphtylharnstoff 55
c. β-Dinaphtylamin 55

IV. Über einige Derivate aromatischer Isocyanate.

1. s-Phenyl-m-Xylylharnstoff 57
2. s o-Tolyl-m-Xylylharnstoff 58
3. Piperidin-m-Xylylharnstoff 58
4. β-Naphtylaethylurethan 59
5. Diphenylacetylbiuret 60

I.

Neue Darstellungsweise von aromatischen Harnsäurederivaten.

Einleitung.

Die Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$ ist eine schwache zweibasische Säure; sie bildet als solche besonders mit nur einem Äquivalent der Metalle Salze, welche beim Lösen in Alkalien in secundäre Salze übergehen.

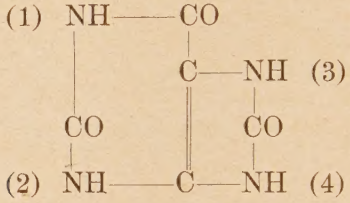
Andrerseits existieren auch alkylierte Derivate der Harnsäure, welche letztere an Beständigkeit noch übertreffen und zum Teil ebenfalls die Fähigkeit haben, Salze zu bilden.

Ueber die Natur der Harnsäure, welche längst durch ihr natürliches Vorkommen bekannt war, erlangte man erst einige Kenntnis, als es Liebig und Wöhler[1]) gelungen war, aus diesem schwer angreifbaren Körper Zersetzungsprodukte zu gewinnen. Auf diese Zersetzungsprodukte, durch Oxydation der Harnsäure hervorgegangen, werde ich später ausführlicher zurückkommen.

Die Konstitution der Harnsäure darf erst als sicher festgestellt angesehen werden, seitdem E. Fischer[2]) methylierte Derivate derselben her-

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. 26, 256, 285, 244.
[2]) E. Fischer, Ber. XVII, 1777.

gestellt hatte und aus deren Zersetzungsprodukten auf die Richtigkeit der von Medicus aufgestellten Formel schloss; er belegte die in der Harnsäure enthaltenen vier Stickstoffatome mit folgenden Nummern:

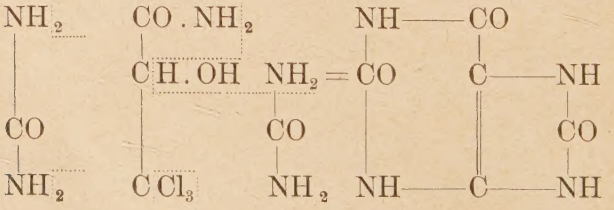


Als man sich von dem Wesen der Harnsäure eine Vorstellung gemacht hatte, gelang auch die Synthese derselben.

Die erste Synthese gelang Horbaczewski[1]) bei raschem Erhitzen von Glycin mit der zehnfachen Menge Harnstoff auf 230°; die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

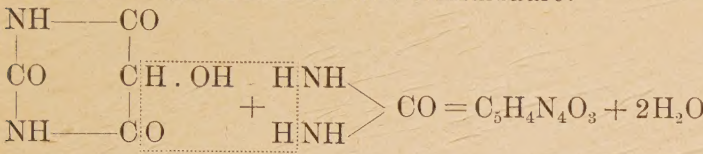
$$3\,CO(NH_2)_2 + NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = C_5H_4N_4O_3 + 3\,NH_3 + 2\,H_2O.$$

Statt Glycin kann auch Trichlormilchsäureamid[2]) angewendet werden, und lässt sich die eintretende Reaktion durch folgende Formelgleichung versinnlichen:



[1]) Horbaczewski, Ber. XV, 2678, Montsh. 6, 356.
[2]) Ber. XX, R 472.

R. Behrend und O. Roosen[1]) gewannen die Harnsäure aus Harnstoff und Dialursäure:



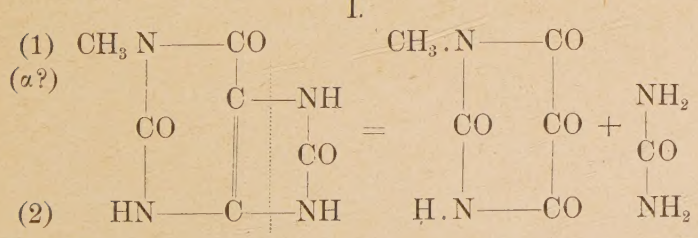
eine Reaktion, welche nicht als eine wirkliche Synthese der Harnsäure zu betrachten ist, da man die Diularsäure aus Alloxan und Alloxantin gewinnt, welche letzteren beiden Körper aus der Harnsäure hervorgehen.

Es sind von der Harnsäure einige alkylierte Derivate der aliphatischen Reihe bekannt, von denen Hill[2]) das erste Glied: die α-Methylharnsäure $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$ beim Erhitzen von primärem harnsauren Blei mit Jodmethyl und Äther auf 160° gewann.

Dieselbe Modifikation scheint vorzuliegen, wenn man, wie Horbaczewski[3]) eine methylierte Säure durch Erhitzen von Sarkosin $CH_3NH.CH_2COOH$ mit der fünf- bis zehnfachen Menge Harnstoff herstellt.

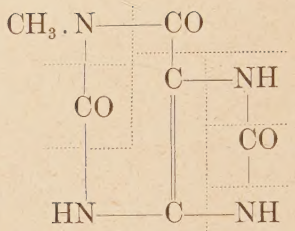
Die α- (Hill'sche) Methylharnsäure zerfällt bei der Oxydation in sauerer Lösung in Monomethylalloxan und Harnstoff; mit konzentrierter Salzsäure bei 170° dagegen in Kohlendioxyd, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll:

I.



[1]) Behrend und Roosen, Ber. XXI, 1000.
[2]) Hill, Ber. IX, 370.
[3]) Horbaczewski, Montsh. 6, 359.

II.

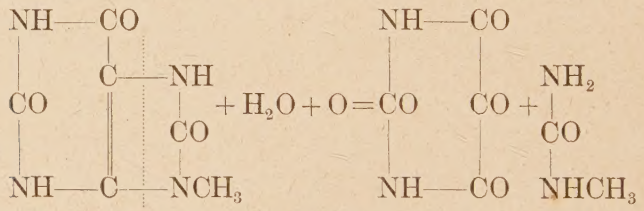


$= NH_2 . CH_2 . COOH + NH_2 . CH_3 + 2NH_3 + 3CO_2.$

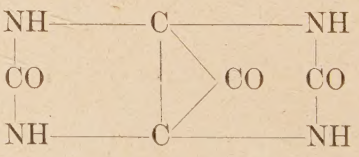
Einen wesentlichen Unterschied von dieser Säure zeigt die von E. Fischer entdeckte und als β-Methylharnsäure [1]) bezeichnete Modifikation, welche er aus Trichlormethylpurin $C_6H_4Cl_2N_4O$ und Salzsäure gegewann; dieselbe zerfällt bei der Oxydation in Alloxan und Methylharnstoff.

I. $C_6H_4Cl_2N_4O + H_2O = C_6H_6N_4O_3 + 2HCl.$

II.



Aus den Zersetzungsprodukten der α- und β-Monomethylharnsäure ist einerseits ersichtlich, dass die beiden Harnstoffreste nicht gleichwertig mit der aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Gruppe verbunden sind, wie es die Fittig'sche Formel zum Ausdruck bringt:

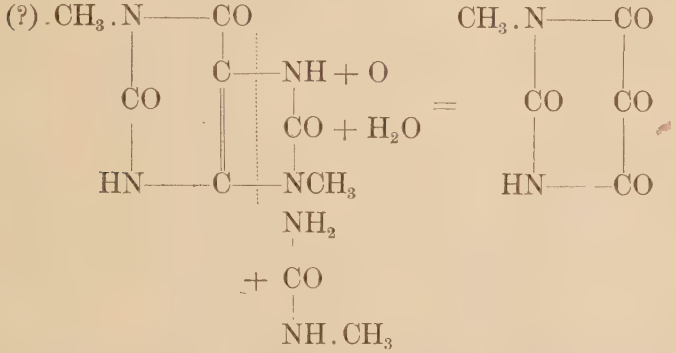


und dass der Harnsäure die Medicus'sche Formel

[1]) E. Fischer, Ber. XVII, 1777.

zukommt, andrerseits aber, dass die Methylgruppe der α-Methylharnsäure in (1) oder (2), die der β-Methylharnsäure in (4) zu suchen ist.

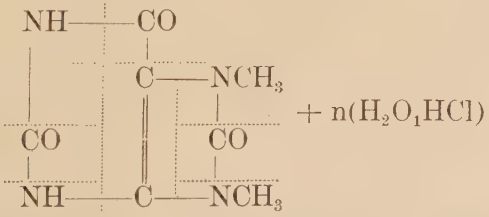
Nach derselben Methode, nach welcher Hill eine Monomethylharnsäure herstellte, gelang es ihm auch, eine dimethylierte Säure zu gewinnen; sie bildet bei der Oxydation mit Salpetersäure Monomethylalloxan und Methylharnstoff:



mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, zersetzt sie sich in folgender Weise:

$$C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3 = 3CO_2 + NH_3 + 2NH_2 . CH_3 + NH_2 . CH_2 . COOH$$

und befinden sich ihre Methylgruppen in (4) und (1) oder (2); während die β-Dimethylharnsäure[1]) von Fischer Sarkosin liefert und ihre Methylgruppen in (3) und (4) angenommen werden müssen.



$$- (CH_3)NH . CH_2 . COOH + NH_2CH_3 + 2NH_3 + 3CO_2.$$

[1]) E. Fischer, Ber. XVII, 1780.

Mit Chlorwasser oder Salpetersäure bildet sie nur wenig Alloxanähnliche Produkte; es erklärt sich damit, dass diese Säure nur schwache Murexidreaktion giebt. Das wesentliche Oxydationsprodukt ist ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{10}N_4O_5$, als alleinstehendes Glied der Harnsäuregruppe.

Die α-Dimethylharnsäure ist nun nicht mehr nach der gewöhnlichen Methode methylierbar; hingegen kann man die β-Säure mit Natronlauge in das Dinatriumsalz, und dieses in das Bleisalz überführen, welches mit Jodmethyl und Äther in Trimethylharnsäure Smp. 345° verwandelt wird; dieselbe giebt eine stärkere Murexidreaktion, als die Dimethylharnsäure, ist beständiger gegen Säuren, zerfällt aber mit Salzsäure bei 130° völlig und bildet bei 333° schmelzende Krystalle.

Ob Trimethylharnsäure in (1) oder (2) eine Methylgruppe enthält, ist nicht bekannt.

Tetramethylharnsäure ist nur aus dem Silbersalz der Trimethylharnsäure zu erhalten. Sie schmilzt bei 218°, destilliert unzersetzt, hat keine saueren Eigenschaften mehr und giebt nur eine schwache Murexidreaktion, rauchende Salzsäure spaltet viel Methylamin ab, aber kein Ammoniak; ebenso wirkt Kali. Äthylierte Säuren wurden von Drygin[1]) beschrieben.

Ähnliche Versuche, Harnsäurederivate in der aromatischen Reihe herzustellen, dürften zwecklos sein wegen der geringen Reaktionsfähigkeit der an den Benzolkern gebundenen Halogene.

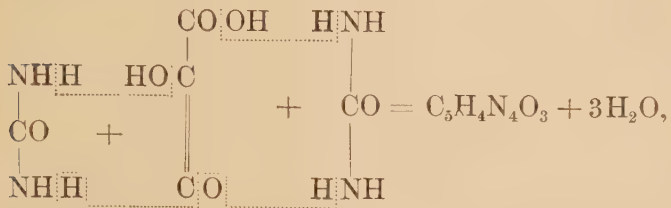
Zu phenylierten Harnsäuren könnte man jedoch kommen, wenn es gelänge, Phenylglycin nach der Methode von Horbaczewski mit Harnstoff oder substituierten Harnstoffen in Reaktion zu bringen. Darauf komme ich später zurück.

[1]) Drygin, J. 1864, 629.

Durch Oxydationsmittel lässt sich die Harnsäure nach zwei Richtungen spalten, wonach sie — wie oben aus ihrer Entstehung aus Trichlormilchsäure ersichtlich — als ein Diureïd der Acrylsäure, oder vielmehr einer hypothetischen Verbindung

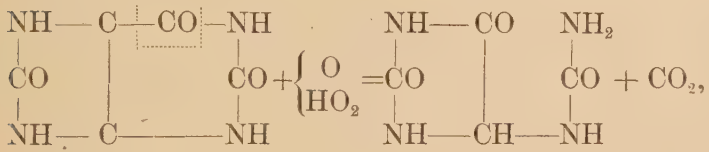
$$CO = C(OH) . COOH$$

aufzufassen ist:

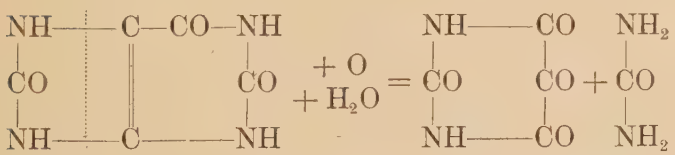


sie wird nämlich entweder zu Allantoin oder Alloxan (Mesoxalylharnstoff) resp. zu Parabansäure (Oxalylharnstoff) oxydiert:

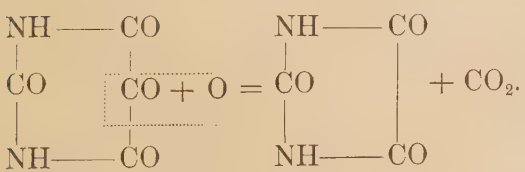
I.



II.



III.



Die Alloxanbildung [1]) erfolgt glatt, wenn man in mässig konzentrierte Salzsäure Harnsäure und dann feingepulvertes Kaliumchlorat einträgt, so dass keine Kohlendioxydentwickelung wahrzunehmen ist; oder wenn man Harnsäure mit Chlor oder Jod [2]) oder Brom [3]) oder endlich mit Salpetersäure [4]) 1,55 in der Kälte behandelt. In der Wärme bildet sich dagegen Parabansäure, Produkte, welche Liebig und Wöhler zuerst Aufschluss über die Zusammensetzung der Harnsäure gaben.

Allantoin erhielten Liebig und Wöhler [5]) beim Kochen von Harnsäure mit Bleisuperoxyd, Wheeler [6]) mit Mangansuperoxyd und Wasser, ferner Schlieper [7]) mit rotem Blutlaugensalz und Kali. Claus empfiehlt zur Darstellung von Allantoin Harnsäure mit Kaliumpermanganat zu oxydieren.

Sokolow [8]) berichtet, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure Urinilsäure $C_8H_7N_7O_6$ resultiert.

Lässt man Harnsäure unter Ausschluss von Kohlensäure mit Kali an der Luft stehen, so geht sie in Uroxansäure [9]) $C_5H_8N_4O_6$ und Oxonsäure [10]) $C_4H_5N_3O_4$ über.

Konzentrierte Jodwasserstoffsäure spaltet nach Versuchen von Strecker [11]) die Harnsäure bei 160—170° in Kohlendioxyd, Ammoniak und Glycin.

---

[1]) Ann. 15, 261.
[2]) Brugnatelli, Ann. Chim. 8, 201.
[3]) Hardy, Ann. Chim. 2, 372.
[4]) Liebig und Wöhler, Ann. 26, 256, 285.
[5]) Liebig und Wöhler, Ann. 26, 245.
[6]) Wheeler, Z. f. Ch. 1866, 746.
[7]) Schlieper, Ann. 67, 219.
[8]) Sokolow, Z. f. Ch. 1869. 78.
[9]) Staedeler, Ann. 78, 286; Strecker, Ann. 155/177.
[10]) Medicus, Ann. 175, 230; Ber. 10, 546.
[11]) Strecker, Z. f. Ch. 1868, 215.

Von schmelzendem Kali wird Harnsäure unter Bildung von Cyankalium, Dikaliumcarbonat, Dikaliumoxalat und Kaliumcyanat zersetzt.

Schliesslich sei der Produkte Erwähnung gethan, welche bei der trockenen Destillation der Harnsäure auftreten; es zerfällt letztere — wie die Untersuchungen von Wöhler[1]) ergaben — ohne vorher zu schmelzen in Ammoniak, Blausäure, Harnstoff und Cyanursäure.

Die Harnsäure ist in Alkohol und Äther unlöslich, in Wasser sehr schwer löslich. Aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Die Eigenschaft der Harnsäure und ihrer alkylierten Derivate, Salze zu bilden, erlischt bei den tetraalkylierten Abkömmlingen, indem alle Imidwasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind.

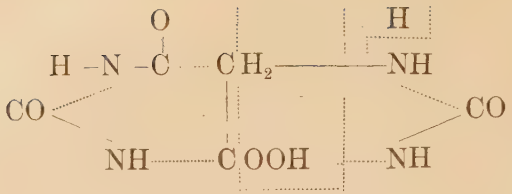
Die von Horbaczewski oben angeführte Synthese der Harnsäure aus Glycocoll und Harnstoff verlangt zur Erklärung der Reaktion drei Moleküle Harnstoff:

$$CH_2(NH_2) . COOH + 3CO(NH_2)_2$$
$$= C_5H_4N_4O_3 + 3NH_3 + 2H_2O.$$

Als Nebenprodukt treten neben Wasser noch drei Moleküle Ammoniak auf. Da letztere aus drei Molekülen Harnstoff durch Zerfall desselben in drei Moleküle Cyansäure, resp. ein Molekül Cyanursäure und drei Moleküle Ammoniak entstanden gedacht werden können, so lag der Gedanke nahe, die Harnsäuresynthese durch Einwirkung von Glycocoll auf Cyanursäure zu versuchen. Molekular betrachtet, wäre der Verlauf der Reaktion folgender:

---

[1]) Wöhler, P. XV, 529, 626.



$$= C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O,$$

das heisst, ein Molekül Glycin spaltet zwei Moleküle Wasser ab, der entstandene Rest

verbindet sich mit der aus Cyanursäure nascierenden Cyansäure zu Harnsäure.

Wie ich aber gleich vorausschicken will, ist der Versuch nicht in dem erwarteten Sinne gelungen. Das beweist nichts gegen die Möglichkeit der Reaktion, denn die Cyanursäure hat keinen Schmelzpunkt; ausserdem dissociiert sie erst über 300° in Cyansäure, bei welcher Temperatur Glycin schon längst völlig zerfallen ist.

Wol aber lag der Gedanke nahe, aromatische Cyanurate der Einwirkung auf Glycin, sowie Phenylglycin zu unterwerfen. Die Entstehung aromatischer Harnsäurederivate war hier aus dem Grunde nicht unwahrscheinlich, weil z. B. das Phenylcyanurat sehr leicht in das Phenylcyanat dissociiert, andrerseits war es nicht falsch, von dem Phenylisocyanat selbst auszugehen, da dasselbe sehr leicht zur Polymerisation geneigt ist.

So polymerisiert sich Phenylisocyanat in zwei Molekülen zu Diphenyldiisocyanat

Smp. 175°, wenn man es mit einer Spur von Triacthylphosphin in Berührung bringt. Diese von

A. W. v. Hofmann[1]) ausgeführte Polymerisation erzielte Snape[2]) beim Kochen von Carbanil mit Pyridin. Noch beständiger, als dieser Körper, ist das aus drei Molekülen Phenylisocyanat zusammengesetzte Triphenylisocyanurat:

$$CO \begin{cases} N \cdot C_6H_5 - CO \\ N \cdot C_6H_5 - CO \end{cases} N \cdot C_6H_5$$

Smp. 274—275°. A. W. v. Hofmann[3]) gewann dasselbe durch Kochen von Tryphenylisomelamin mit Salzsäure und Alkohol:

$$((CN) \cdot NH \cdot C_6H_5)_3 + 3H_2O = 3NH_3 + (C_6H_5NCO)_3$$

und fernerhin durch Erhitzen von Phenylisocyanat mit trockenen Salzen, wie Natriumformiat, Soda und besonders Kaliumacetat auf 100°; die angewandten Salze sind also unfähig, sich direkt an der Reaktion zu beteiligen. Anders, wenn die Polymerisation in Gegenwart beweglicherer Substanzen vorgenommen wird: so polymerisiert sich, wie ich fand, Phenylisocyanat unter dem Einfluss des reaktionsfähigen Acetanilid. Es erfährt aber dabei letzteres eine Wasserabspaltung und der Rest des Moleküls tritt in das Cyanurat ein. Über den genaueren Verlauf dieser Reaktion spreche ich im experimentellen Teil.

---

[1]) v. Hofmann, A. Spl. 1, 57.
[2]) Snape, Bull. Soc. Chim. 49, 254.
[3]) v. Hofmann, Ber. XVIII, 765, 3225.

Experimenteller Teil.

Wie in der Einleitung bemerkt, scheint die Cyanursäure theoretisch zur Harnsäurebildung bei Gegenwart von Glycocoll geeigneter, als der Ammoniak abspaltende Harnstoff. Ich erhitzte daher gleiche Moleküle wasserfreie Cyanursäure (3,2 g) mit Glycocoll (1,9 g) im zugeschmolzenen Rohre zwei Stunden auf 250° (Smp. des Glycocoll 236°). Die Cyanursäure war vom Glycocoll nicht angegriffen worden, letzteres hatte jedoch schon eine völlige Zersetzung erlitten; der Versuch scheiterte also an der grossen Beständigkeit der Cyanursäure, welche sich auch bei Gegenwart von Glycocoll erst bei einer Temperatur dissociiert, welche letzteres keinesfalls verträgt.

Mit ebensowenig Erfolg ersetzte ich — wie vorauszusehen war — das Glycocoll durch Phenylglycin, welches schon bei 126° schmilzt, bei 140° ein inneres Anhydrid bildet:

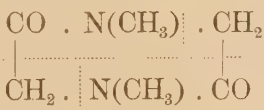
$$NH \,.\, C_6H_5{-}CO \,.\, CH_3 = H_2O + \underbrace{NC_6H_5{-}CO}_{CH_2}$$

und dann auch über dessen Schmelzpunkt 263° die Bildung einer Monophenylharnsäure nicht eintreten liess.

Dagegen sollte dieser Körper nach der Methode von Harbaczewski entstehen, wenn man Harnstoff mit Phenylglycin in Reaktion bringt. Ich erhitzte

daher 0,6 g Harnstoff bis zum Schmelzen, trug dann erst 0,15 g Phenylglycin ein (wegen dessen um 100° niederer liegenden Schmelzpunktes im Vergleich zu dem des Glycins) und erwärmte vorsichtig über freier Flamme, bis die Schmelze sich gelb färbte und dickflüssig wurde. Ich wiederholte diese Operation öfter und wechselte dabei Temperatur, Dauer des Erhitzens und die Substanzmengen. Die Reaktionsprodukte lösten sich beim Erwärmen in Alkohol, nach Behandlung mit Thierkohle konnte im Filtrate keine krystallinische Substanz erhalten werden.

Horbaczewski[1]) erhielt bei seinen Versuchen nur geringe Mengen Harnsäure, etwas mehr Monomethylharnsäure, während ich auf gleichem Wege eine Monophenylharnsäure nicht gewinnen konnte. Ich möchte diese Thatsache darauf zurückführen, dass Glycocoll und noch viel leichter Phenylglycin innere Anhydride bilden, welche der Harnsäureentstehung nicht förderlich sind; wogegen Sarkosin ein äusseres Anhydrid



liefert, das bei seiner späteren Spaltung die Monomethylharnsäure leichter entstehen lässt. Um dennoch zu aromatischen Harnsäure-Derivaten zu gelangen, verwendete ich statt Cyanursäure Triphenylisocyanurat oder direkt Phenylisocyanat.

In Berührung mit letzterem würde Phenylglycin folgende Reaktionen geben:

---

[1]) Horbaczewski, Montsh. 6, 356, 359.

I. $$C_6H_5NCO + NH(C_6H_5) . CH_2 . COOH = CO \begin{cases} NH . C_6H_5 \\ N . C_6H_5 . CH_2 . COOH \end{cases}$$

II. $$CO \begin{cases} N . (C_6H_5) . H \\ N . (C_6H_5) . CH_2 . CO\,OH \end{cases} = H_2O$$

$$+ CO \begin{cases} N \text{---} C_6H_5 \\ N . CH_2 \text{---} . (C_6H_5) \end{cases} CO$$

eine Harnsäurebildung ist also auf diese Weise nicht möglich, wie auch der Versuch bestätigte.

Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Acetanilid ein substituierter Harnstoff, der bei Gegenwart von Phenylcyanat nicht fähig ist, ein solches Anhydrid zu bilden.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylisocyanat und trockenen Acetanilids während fünf Stunden auf 180—200° in zugeschmolzenen Röhren hatte B. Kühn[1]) schon ein sehr beständiges Reaktionsprodukt erhalten, dessen Natur wegen seiner schwierigen Reingewinnung damals nicht festgestellt wurde.

Der genannte Körper — er sei der Kürze halber fortan mit K bezeichnet — tritt je nach der Krystallgrösse als weisses, goldgelbes Pulver auf oder nach dreistündigem Erhitzen auf 230° in Form grosser hexagonaler Tafeln.

Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck, das entweichende, geruchlose Gas erwies sich als Kohlendioxyd. Die gelb-krystallinisch erstarrende Masse wurde mit Alkohol aufgekocht und dann filtriert.

---

[1]) B. Kühn, Ber. XVIII, 1477.

Im Filtrate konnte ausser wenig Acetanilid nur Diphenylharnstoff nachgewiesen werden, der sich jedoch kaum völlig von dem erwünschten Produkt trennen liess, denn er konnte selbst durch kurzes Kochen mit Eisessig, in welchem auch K etwas löslich war, nicht entfernt werden, und eine Umkrystallisation aus Nitrobenzol oder Anilin ermöglichte auch keine Trennung.

Aus den vorhandenen Nebenprodukten war zu schliessen, dass das Kohlendioxyd von durch abgespaltetes Wasser zersetztem Phenylisocyanat herrühre.

In folgender Tabelle habe ich die prozentische Zusammensetzung verschiedener aus Phenylcyanat und Acetanilid unter Wasseraustritt denkbaren Kondensationsprodukte berechnet.

P = Phenylisocyanat.
A = Acetanilid.

	% C	H	N
$P + A - H_2O$ =	76,27	5,93	11,86
$2P + A - H_2O$ =	74,36	5,35	11,83
$3P + A - H_2O$ =	**73,41**	**4,64**	**11,81**
$4P + A - H_2O$ =	72,86	4,55	11,80
$P + 2A - H_2O$ =	74,39	6,19	11,32
$P + 3A - H_2O$ =	73,51	6,32	11,07
$P + 4A - H_2O$ =	73,01	6.39	10,92
$2P + 3A - H_2O$ =	72,96	5,60	11,20
$3P + 2A - H_2O$ =	72,90	5,09	11,49
$3P + 3A - H_2O$ =	72,58	5,64	11,30
$P + A - 2H_2O$ =	82,50	.	.
$5P + A - 2H_2O$ =	73,92	.	.
$P + 2A - 2H_2O$ =	78,18	.	.
$P + 6A - 2H_2O$ =	73,31	6,57	10,92

Die aus den Einschlussröhren gewonnenen Krystalle blieben bei 360° noch unverändert, dagegen

schmolzen sie bei höherer Temperatur, wobei starker Cyanatgeruch auftrat.

Die Krystalle wurden fein pulverisiert, mit Eisessig von etwa eingeschlossenem Diphenylharnstoff möglichst gereinigt und nach dem Trocknen bei 130° resp. Umkrystallisieren aus Anilin und Trocknen bei 190° mit einer Mischung von zehn Teilen Bleichromat und einem Teil Kaliumbichromat verbrannt. Nitrobenzol löst K ebenfalls beim Kochen; aber bei der zum Trocknen der schön ausfallenden Krystalle nötigen Temperatur 210° könnte die Substanz vielleicht doch eine teilweise Veränderung erfahren.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Angewandte Substanz	H_2O	CO_2	H	C	N
	g	g	%	%	%
0,2748	0,1191	0,7339	4,81	—	.
0,1208	0,0523	0,3249	4,81	73,35	.
0,3092	0,1332	0,8362	4,78	73,75	.
0,1122	0,0447	0,3027	4,42	73,57	.
0,4443	0,2013	1,1958	5,03	73,40	.
0,3571	0,1624	0,9644	5,05	73,65	.
	Vol.	t	b		
			mm		
0,1835	18,8	17,5°	765,3		11,99
0,1829	19,0	18,5°	754,0		11,92
0,1139	12,0	14,5°	754,0		12,31
	Durchschnitt %		4,81	73,54	12,07

Diese Zahlen lassen sich in obiger Tabelle wiederfinden in der Formel:

$3\,P + A - H_2O$ C = 73,41 H = 4,64 N = 11,81.

Die aus den Analysen hervorgegangenen Zahlen entsprechen mehr der Gleichung:

$$3\,P + A - (H_2O + H_2),$$

das heisst in % C = 73,72 H = 4,23 N = 11,86.

Der Körper ist also entstanden zu denken aus drei Molekülen Phenylisocyanat, resp. einem Molekül Triphenylisocyanurat und einem Molekül Acetanilid unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und zwei Atomen Wasserstoff; er hat demnach die Formel $C_{29}H_{20}N_4O_3$, das heisst er entspricht einer Tetraphenylharnsäure:

$$3\,C_6H_5NCO + C_6H_5 . NH . CO . CH_3 = C_{29}H_{20}N_4O_3 + H_2O + H_2.$$

Eine einfachere Molekulargrösse ist einmal an sich nicht denkbar, andermal auch nicht in Anbetracht des hohen Schmelzpunktes [1]) der Substanz und ihrer grossen Beständigkeit gegen Reagentien wahrscheinlich.

Eine Molekulargrössebestimmung war unmöglich, erstens weil K nicht unzersetzt vergasbar, und dann, weil K nicht in den bei der Raoult'schen Methode anzuwendenden Lösungsmitteln Benzol, Wasser und Eisessig löslich ist.

Erhitzt man gleiche Moleküle Phenylisocyanat und Acetanilid vier Stunden am Rückflusskühler, so entsteht — wie B. Kühn [2]) nachgewiesen hat — nur zum geringen Teil der Diphenylacetylharnstoff:

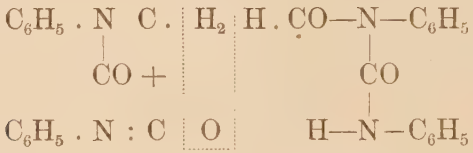
$$C_6H_5NCO + NH(C_6H_5) . COCH_3 = CO\begin{cases} N(C_6H_5) . COCH_3 \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

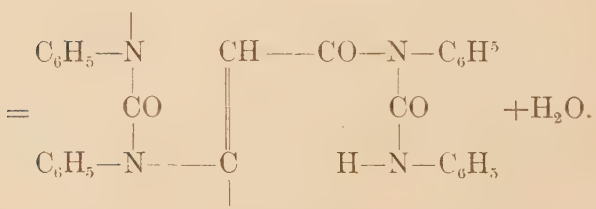
---

[1]) $(C_6H_5NCO)_2$ schmilzt bei 175°; $(C_6H_5NCO)_3$ bei 275°; die Vergrösserung des Moleküles um C_6H_5N erhöht den Schmelzpunkt wieder um über 100°.

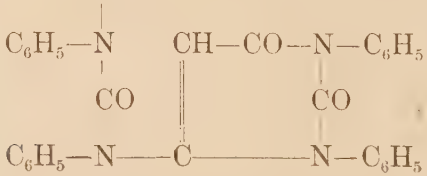
[2]) B. Kühn, Ber. XVII, 2882.

Dieselbe Reaktion wird eintreten, wenn man unter Druck erhitzt. Zunehmender Druck und Temperaturerhöhung wird aber Phenylisocyanat, welches durch das ebenfalls überschüssige Acetanilid vielleicht schon polymerisiert wurde, in den Prozess ziehen und eine Wasserabspaltung verursachen, wodurch ein Teil des Phenylisocyanates unter Kohlendioxydabspaltung in Diphenylharnstoff übergeführt wird:

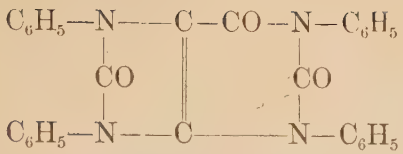




Wie aus diesem Formelschema ersichtlich, ist eine Kohlenstoffvalenz noch ungesättigt und bestrebt, das ihr naheliegende Imidwasserstoffatom zu entfernen, wodurch ein Ring geschlossen wird:



Ebenso ist zur Ringschliessung noch die Bindung der CH-Gruppe mit dem benachbarten Rest $C_6H_5—N=$ notwendig, wodurch abermals eine Abspaltung von Wasserstoff eintreten muss:



Ungezwungen erscheint auf diese Weise die Hypothese der Entstehung einer tetraphenylierten Harnsäure, deren Identitätsnachweis ich durch Beschreibung folgender Reaktionen versuchen werde.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf K.[1])

Nach einer Reihe erfolgloser Versuche gelang es endlich, von einem Gramm des Körpers einen Theil durch vierzehnstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 260° zu zersetzen. Die Röhre enthielt einige weisse Krystalle, sie öffnete sich unter schwachem Druck (obwol vorher sechs gut vorbereitete Röhren bei um wenig höherer Temperatur geplatzt waren).

Der Röhreninhalt wurde zur Entfernung unzersetzter Substanz filtriert, mit angesäuertem Wasser heiss gewaschen und das Filtrat zur Trocknis gebracht.

Nach Zusatz von Natronlauge trat basischer Geruch auf und das erwartete Anilin ging beim Abblasen mit Wasserdampf über, es wurde durch Herstellung seines Platinsalzes identifiziert.

0,0870 g Substanz ergaben 0,0287 g Platin.

Berechnet für $(C_6H_5NH_2, HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 32,98.	32,77.

Der Rückstand enthielt noch einen basischen Körper; ein Platinsalz davon herzustellen gelang

[1]) Wie schon gesagt, möchte ich den Körper von der Zusammensetzung $C_{29}H_{20}N_4O_3$ mit K bezeichnen, bis ich im Folgenden nachgewiesen habe, dass er eine Tetraphenylharnsäure vorstellt.

nicht, da Platin wiederholt sofort durch Reduktion abgeschieden wurde. Die in Frage stehende Menge war auch ganz unbedeutend, und möchte ich annehmen, dass der schwach auftretende faecesartige Geruch von etwas Indol herrührte, der bei einer späteren Kalischmelze unverkennbar wahrzunehmen war.

Dieser Gang der Reaktion lässt sich in völlige Analogie bringen mit der Spaltung methylierter Harnsäuren durch Salzsäure [1]), auch dort tritt vorwiegend Ammoniak resp. Methylamin auf und in geringer Menge bildet sich Glycocoll resp. Methylglycocoll. Es geht also bei dieser Zersetzung ein Atom des dreiatomigen Kohlenstoffskelettes der Harnsäure verloren. Genau so wird bei der Spaltung der Tetraphenylharnsäure neben Anilin wenig Indol gebildet, also auch hier geht ein Atom der mittleren Kohlenstoffgruppe als Kohlendioxyd verloren.

Einwirkung von Salpetersäure auf K.

Rote, rauchende Salpetersäure löste und nitrierte natürlich K; die verschiedenen Nitrierungsprodukte zu untersuchen, wäre unmöglich gewesen.

Konzentrierte Salpetersäure löste und zerstörte K erst beim Erwärmen.

Nun wurde die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure 1 : 3 versucht. Beim Erhitzen von einem Gramm Substanz mit zehn Gramm Salpetersäure 1 : 3 auf 170° während zwei Stunden war eine Einwirkung kaum bemerkbar; als Konzentration und Temperatur etwas gesteigert wurden, konnten trotz wiederholter Versuche nur harzige Produkte erhalten werden, aus denen keine Krystalle zu gewinnen

---

[1]) E. Fischer, Ber. XVII, 1777, 1784.

waren; nur einmal zeigte sich ein schwach gelber Krystall, der bei 110° schmolz (Nitranilin?).

Natronlauge färbte die angewandte Salpetersäure, vielmehr die resultierende Flüssigkeit tief rot, wobei der Geruch nach Nitrobenzol auftrat.

Einwirkung von Chromsäure und Kaliumpermanganat auf K.

Nachdem die Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessig fehlgeschlagen waren, da entweder keine Reaktion eintrat oder die Substanz völlig zerstört wurde, trug ich in Natronlauge die fein pulverisierte Substanz und dann allmählich pulverisiertes Kaliumpermanganat ein.

Nach dreistündigem Erwärmen unter Umrühren zerstörte ich das überschüssige Kaliumpermanganat mit Alkohol und filtrierte. Aus dem Filtrate wurde durch Salzsäure ein schmutzig weisser Niederschlag gefällt, der gewaschen und getrocknet dieselben Eigenschaften zeigte, wie K. Der Schmelzpunkt dieses Körpers war nicht festzustellen, er schmolz unter Entwickelung des Cyanatgeruches; gegen Lösungsmittel verhielt er sich wie K.

0,1080 g Substanz ergaben bei 25° 756 mm 12 ccm N.

Berechnet für $C_{29}H_{20}N_4O_3$:	Gefunden:
11,86 % N.	12,41 % N.

Der Filterrückstand wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und fielen aus dem ersten Filtrate gelbe blättrige Krystalle, welche in ihren Eigenschaften K gleichkamen.

0,1236 g Substanz lieferten bei 25° 757,5 mm 13,5 ccm N = 12,22 %.

Später fiel Diphenylharnstoff aus, der bei 235° schmolz.

Da — den Diphenylharnstoff abgesehen — die Oxydationsprodukte die Eigenschaften von K teilten und die beiden Stickstoffbestimmungen auch für denselben sprachen, so nehme ich an, dass K von Kaliumpermanganat fast nicht angegriffen wurde, sondern durch die alkoholische Natronlauge in eine in Alkohol lösliche Modifikation übergeführt wurde, um nach dem Ausfällen und Trocknen wieder in Alkohol unlöslich zu werden.

K löste sich in alkoholischem Kali mit roter Farbe leicht auf.

Bei mehrstündigem Erhitzen, selbst unter Druck, schien jedoch keine Reaktion stattgefunden zu haben, denn mit Wasser liess sich aus der Lösung ein gelber Körper fällen, von dem eine Analyse Zahlen ergab, welche mit dem ursprünglichen Körper übereinstimmen.

0,1970 g Substanz lieferten
0,5303 g Kohlendioxyd und
0,0758 g Wasser.

Berechnet für $C_{29}H_{20}N_4O_3$:	Gefunden:
C = 73,72	C = 73,41
H = 4,23	H = 4,27

Einwirkung von schmelzendem Kali.

Ein Gramm K wurde nun in schmelzendes Kali eingetragen und umgerührt; es trat intensiv der Geruch nach Phenylcarbylamin auf, welche Reaktion auch freie Isocyanate und Diphenylharnstoff geben (Harnsäure liefert ja auch mit schmelzendem Ätzkali Cyankalium); es ist also anzunehmen, dass im vorliegenden Körper entweder Isocyanat oder der Diphenylharnstoffrest unverändert enthalten ist, eine Thatsache, welche eigentlich schon dadurch erwiesen

ist, dass beim Erhitzen des Körpers am Platinspatel heftiger Cyanatgeruch auftritt.

Dieser Schmelzversuch wurde noch zweimal wiederholt und ausser dem durchdringenden Isonitrilgeruch war nur noch Kohlendioxyd in grosser Menge nachzuweisen, indem es beim Ansäuern entwich.

Zwar war noch in geringen Mengen ein Öl vorhanden, welches mit Äther extrahiert werden konnte, dasselbe zeigte unverkennbar den Geruch nach Indol, war indess zur Untersuchung zu wenig.

Ich destillierte nun K mit konzentrierter Kalilösung, das einzige bemerkbare Produkt war Anilin in guter Ausbeute.

Wie gegen Oxydationsmittel so verhielt sich K auch äusserst beständig gegen:

Reduktionsmittel.

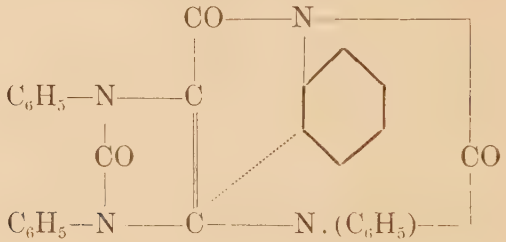
Von Zinkstaub oder Eisenfeile mit Salzsäure, Essigsäure oder Alkali wurde er nicht angegriffen. Wol aber trat Zersetzung ein bei der Destillation mit Zinkstaub.

Einwirkung von Zinkstaub auf K.

2 g Substanz wurden mit 50 g Zinkstaub gut vermengt und in einem Rohre erhitzt, das an einem Ende rundgeschmolzen, am anderen Ende ausgezogen und zu einer Vorlage erweitert war; in letzterer verdichtete sich leicht ein schwach gelb gefärbtes Öl, das vorwiegend den Geruch nach Anilin zu erkennen gab. Aber auch Chinolin war nicht zu verkennen. Die Gegenwart von Anilin wurde zum Überflusse mit Chlorkalk bestätigt, dann wurde das Gemenge mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zur Zerstörung des Anilins erhitzt und schliesslich nach

Übersättigen mit Natronlauge das Chinolin mit Wasserdampf abgeblasen. Der Geruch nach Chinolin war nun viel charakteristischer und es gelang, Krystalle von der Zusammensetzung $(C_9H_7N)H_2Cr_2O_7$ (Smp. 162°) zu erhalten, welche bei 160° schmolzen. Chinolin war somit definitiv nachgewiesen.

Die Bildung von grösseren Mengen Anilin und wenig Chinolin liesse sich dadurch leicht erklären, dass aus K drei C_6H_5N-Gruppen abgespalten werden, während die vierte mit den Kohlenstoffatomen der dreiatomigen Kohlenstoffgruppe einen Ring bildet:



Während also Salzsäure — wie Seite 25 angegeben — neben Anilin Indol bildet, so verursacht Zinkstaub die Entstehung von Chinolin, es bleibt also das mittlere dreiatomige Kohlenstoffskelett der Harnsäure erhalten.

Trockene Destillation von K.

Bei der trockenen Destillation von K war der Geruch nach Anilin, Phenylisocyanat und Phenylcarbylamin wahrnehmbar; es trat ein rasch erstarrender krystallinischer Körper auf, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als bei 235° schmelzender Diphenylharnstoff erwies, derselbe war — wie schon wiederholt nachgewiesen — im Molekül von K präformiert; er dissociirte sich beim Erhitzen in Phenyl-

isocyanat und Anilin, um sich beim Erkalten wieder rückzubilden.

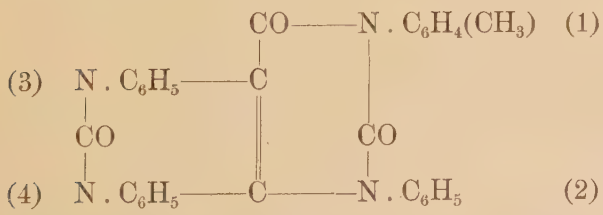
Obige Zersetzungsprodukte sind sämtlich analog denen der Harnsäure selbst; der Nachweis des der Cyanursäure entsprechenden Triphenylisocyanurates ist wol nur darum nicht gelungen, weil sich letzteres leicht dissociiert.

Wie von der Tetramethylharnsäure wenig alloxanähnliche Produkte derivieren, welche eine Murexidreaktion ermöglichen, so ist von vorneherein anzunehmen, dass einer tetraphenylierten Harnsäure mit ihren an Stickstoff fest gebundenen Phenylgruppen eine Murexidreaktion überhaupt nicht eigen ist, und in der That gelang es mir nicht, eine solche Reaktion bei K hervorzurufen.

Durch die bis jetzt beschriebenen Zersetzungsprodukte glaube ich genügend Beweise gegeben zu haben für die Identität von K mit einer Tetraphenylharnsäure.

Eine noch festere Stütze findet diese Identität darin, dass es mir gelungen ist, auch in der Tolylreihe ähnliche Verbindungen herzustellen, die ich im Nachfolgenden beschreiben werde.

p-Tolyl(1)-triphenyl(2, 3, 4)-Harnsäure.



5 g Phenylisocyanat wurden mit 6 g geschmolzenen Acettoluids zwei Stunden auf 230° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck, der Cyanatgeruch war verschwunden.

Der gelb-krystallinische Röhreninhalt wurde mit Alkohol aufgekocht, filtriert und der Rückstand wiederholt mit Alkohol, dann Eisessig behandelt.

Nach dem Umkrystallisieren aus Anilin glich das Produkt in seinen Eigenschaften vollständig dem aus Acetanilid und Phenylcyanat gewonnenen Körper; es zeigte den hohen Schmelzpunkt, war in Alkohol unlöslich, in Eisessig schwer, in Anilin und Nitrobenzol leichter löslich.

Der Körper ist entstanden gedacht, wie die Formelgleichung zum Ausdrucke bringt:

$$C_6H_4(CH_3) . NH(CO . CH_3) + 3\,C_6H_5NCO = C_{30}H_{22}N_4O_3 + H_2O + H_2.$$

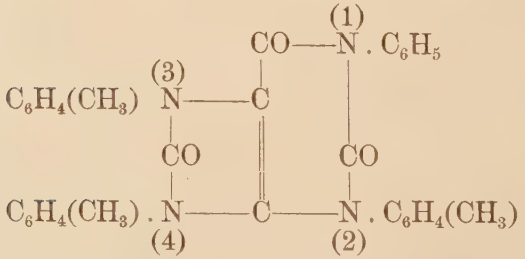
0,2358 g Substanz ergaben:
0,6379 g Kohlendioxyd und
0,1072 g Wasser.

Berechnet für $C_{30}H_{22}N_4O_3$:	Gefunden:
C = 74,07 %	C = 73,78 %
H = 4,50 %	H = 5,05 %

0,2345 g Substanz gaben bei 22° 760 mm 25 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,52 %	N = 12,14 %

Phenyl(1)-tri-p-Tolyl(2, 3, 4)-Harnsäure.



5 g Acetanilid mit 5 g p-Tolylisocyanat gaben nach dreistündigem Erhitzen auf 230° noch kein

krystallinisches Produkt. Ich erhitzte daher noch weitere zwei Stunden auf 250°. Es zeigte sich starker Druck. Durch Kochen mit Alkohol wurde der grösste Teil der harzigen Beimengungen entfernt; aber es löste sich schliesslich der ganze Röhreninhalt.

Die letzten Auszüge wurden mit Thierkohle behandelt und so feine gelbe Nadeln erhalten, welche sich nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 290° bräunten, aber bei 360° noch nicht geschmolzen waren.

Bei höherem Erhitzen trat starker Cyanatgeruch auf und war auch hieraus zu schliessen, dass ein den früheren Produkten analoger Körper vorliegen müsse.

Die wenn auch nicht grosse Löslichkeit desselben in Alkohol darf nicht sehr verwundern, da ich ja auch an der Tetraphenylharnsäure, bei dem Versuche, dieselbe mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, eine in Alkohol lösliche Modifikation erhalten habe.

0,0632 g Substanz gaben 0,1719 g CO_2,

0,0981 g Substanz gaben 0,0503 g H_2O,

0,0834 g Substanz gaben 9 ccm N bei 26° und 745,8 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{26}N_4O_3$:	Gefunden:
C = 74,70 %	C = 74,18 %
H = 5,05 %	H = 5,69 %
N = 10,89 %	N = 11,81 %

Hier machte sich die Beimengung und schwierige Entfernbarkeit der alkylierten Harnstoffe recht unangenehm bemerkbar; daraus erklärt sich wol auch die weniger gute Übereinstimmung der Analysenzahlen mit der Theorie.

Wiederholte Einschlüsse mit Änderung von Zeit und Temperatur führten zu keinem anderen Resul-

tate, weil bei der zur Kondensation von Tolylisocyanat mit Acetanilid nötigen Temperatur (250 °) letzteres beginnt, sich allein schon zu zersetzen.

Den Schmelzpunkt des Körpers habe ich schon vorhin besprochen; wie seine niedereren Homologen löst er sich in Anilin, Nitrobenzol, doch auch in Alkohol und leichter in Eisessig; seine Farbe ist ebenfalls gelb bis weiss.

Die Hauptreaktion bei dieser Kondensation, welche eine noch geringere Ausbeute ermöglichte, als die früheren, dürfte in folgender Weise verlaufen:

$$3\,C_6H_4(CH_3)NCO + C_6H_5NH\,.\,COCH_3$$
$$= C_{32}H_{26}N_4O_3 + H_2O + H_2.$$

Die Kondensationfähigkeit der Isocyanate mit aromatischen Aminen vermindert sich also mit dem Wachsen der Zahl von Methylgruppen, und bei Versuchen, welche eine Kondensation von Cyanaten mit Acetnaphtalid bezweckten, trat starke Verharzung ein.

Wenn man Acetanilid für sich erhitzt, so treten verschiedenartige Reaktionen auf.

Von diesen kommt hier wesentlich in Betracht, dass die Acetylgruppe des Acetanilid aus der Seitenkette in den Benzolkern wandert unter Bildung von o-Amidoacetophenon und schliesslich von Chinolinderivaten.

Es wäre demnach nicht unmöglich, dass sich beim Erhitzen von Acetanilid mit aromatischen Isocyanaten ersteres zu o-Amidoacetophenon umlagert und dass dann erst Kondensation eintritt. Es dürften dann bei dieser Annahme keine Harnsäurederivate entstehen, da ja doch der zweiwertige Phenylenring C_6H_4 = in einer Tetraphenylharnsäure nicht möglich ist. Dass eine Umlagerung zu Amidoacetophenon bei der Kondensation von Acetanilid mit Isocyanaten

in der That nicht eintritt, habe ich durch folgende Versuche bewiesen und dadurch wieder eine neue Stütze gewonnen für meine Annahme der Entstehung phenylierter Harnsäuren.

Wenn sich bei der Kondensation von Acetanilid mit Phenylisocyanat als intermediäres Produkt Amidoacetophenon bildet, so muss auch Amidoacetophenon selbst mit Phenylcyanat erhitzt, jenen Körper bilden, welchen ich als Tetraphenylharnsäure bezeichnete. Ich habe bei der Einwirkung von o-Amidoacetophenon auf Phenylcyanat zuerst ein Additionsprodukt erhalten: den o-Acetyldiphenylharnstoff, welcher bis jetzt noch nicht bekannt war; ich beschreibe daher erst diesen Körper. Das Kondensationsprodukt lasse ich folgen.

s. o-Acetodiphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_4\,.\,COCH_3O\end{cases}$$

2,4 g Phenylisocyanat und 2,7 g Amidoacetophenon wurden zusammengegeben. Die Masse erwärmte sich stark, erstarrte alsdann und wurde bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches erwärmt.

Nach dem Erkalten löste sich das Produkt beim Kochen mit Alkohol. Aus der Lösung fielen feine, weisse Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 158° schmolzen.

Der Körper löste sich auch in Eisessig; er war in folgender Weise entstanden:

$$CO\,.\,N\,.\,C_6H_5 + NH_2\,.\,C_6H_4\,.\,COCH_3 =$$
$$CO\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_4\,.\,COCH_3\end{cases}$$

0,2119 g Substanz gaben
0,5516 g Kohlendioxyd und
0,0938 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 70,86	70,99
H = 5,51	4,91

Kondensation von o-Amidoacetophenon mit Phenylcyanat.

Gleiche Moleküle o-Amidoacetophenon und Phenylisocyanat wurden unter Druck erhitzt, um zu sehen, wie sich die Kondensation gestalten würde, und zwar wurde eine Temperatur von 230° während zweier Stunden eingehalten.

Der Druck im Reaktionsrohre war gering. Der gelb-braun krystallinische Röhreninhalt wurde mit Alkohohl ausgezogen; aus der mit Thierkohle gereinigten Lösung fielen grosse rhombische Tafeln, von denen eine Analyse folgende Zahlen gab:

0,1259 g Substanz lieferten
0,3559 g Kohlendioxyd und
0,0642 g Wasser,

entsprechend 77,09 % C und 5,65 % H.

Da der Rückstand in Alkohol sehr schwer löslich war, so löste ich ihn in Nitrobenzol, trocknete die aus der Lösung fallenden Krystalle bei 220° und konstatierte durch eine Analyse, dass das ganze krystallinische Reaktionsprodukt einheitlich war.

Es ergaben nämlich 0,1913 g Substanz:
0,5418 g Kohlendioxyd und
0,0934 g Wasser,

entsprechend 77,22 % C und 5,42 % H.

Der Körper zog sich bei 275° zusammen und war bei 283° geschmolzen; die gefundenen Zahlen stimmen also nicht entfernt mit der Tetraphenyl-

harnsäure überein, welche 73,72 % Kohlenstoff und 4,23 % Wasserstoff enthält; ich habe daher diese Reaktion nicht weiter verfolgt. Es ist also bewiesen, dass der von mir als Tetraphenylharnsäure bezeichnete Körper den Phenylenrest C_6H_4 = nicht präformiert enthält, sondern dass sich das Chinolin, welches ich bei der Zinkstaub-Destillation beschrieben, erst dabei gebildet hat.

Bei dieser Gelegenheit beschreibe ich auch den

p-Acetodiphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\ NH\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,CH_3\,p\end{cases}$$

Die Addition von 1,2 g Phenylcyanat und 1,4 g p-Amidoacetophenon erforderte geringe Wärmezufuhr. Der neue Körper krystallisierte leicht aus Alkohol und Eisessig; er schmolz bei 180°.

0,1768 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 18,5° und 758,3 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N = 11,02	11,43

II.

Überführung aromatischer Senföle in die entsprechenden Isocyanate.

Einleitung.

Für die im ersten Teile der Arbeit angestellten und auch später anzuführenden Versuche war eine grössere Menge von aromatischen Isocyanaten nötig.

Um die Darstellung derselben aus Aminen mit Hülfe des lästigen Phosgen zu umgehen, versuchte ich die Darstellung nach der Methode von B. Kühn und Liebert[1]), welche Phenylisocyanat gewannen durch Substitution des Schwefels im Phenylsenföl für Sauerstoff.

Organische Körper, welche ein an Kohlenstoff doppelt gebundenes Schwefelatom enthalten, einschliesslich die Dithiocarbonsäuren, lassen ihren Schwefel durch Sauerstoff ersetzen, wenn sie mit Oxyden der Schwermetalle oder deren Salze in wässriger, alkoholischer, eventuell in ammoniakalischer[2]) Lösung behandelt werden.

Eine Substitution von Schwefel für Sauerstoff wurde seither besonders bei Thioharnstoffen und

[1]) B. Kühn und Liebert, Ber. XXIII, 1536.

[2]) Von den Reaktionen, welche eintreten, wenn man Schwefel durch Sauerstoff zu ersetzen sucht bei Gegenwart von Ammoniak, sei hier völlig abgesehen.

Thiosäuren vorgenommen und eignen sich dazu Blei- und Quecksilberoxyd, Silbernitrat, Kaliumpermanganat oder ammoniakalisches Silbernitrat.

So gelang es A. W. v. Hofmann[1]) zuerst, den Diphenylthioharnstoff bei Siedehitze mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Diphenylharnstoff überzuführen, während Bleioxyd ohne Einwirkung blieb:

$$CS(NH.C_6H_5)_2 + HgO = CO(NHC_6H_5)_2 + HgS.$$

Ebenso verhalten sich die höheren dialkylierten aromatischen Harnstoffe und die dialkylierten fetten Thioharnstoffe, während der Thioharnstoff selbst und seine Monoalkylderivate, sowol der Fett- als auch der aromatischen Reihe eine andere Reaktion zeigen; diese verlieren nämlich zwar auch bei der Einwirkung von Metalloxyden ihren Schwefel, aber derselbe tritt mit zwei Wasserstoffatomen als Schwefelwasserstoff aus und der Rest polymerisiert sich in zwei, resp. drei Molekülen zu Körpern, welche von dem einfachen Cyanamid und den Alkylcyanamiden — deren Entstehung man hierbei erwarten sollte — wesentlich verschieden sind.

Es treten also folgende Reaktionen ein:

$$CS(NHC_6H_5)_2 + MeO = CO(NHC_6H_5)_2 + MeS,$$

$$CS(NHC_2H_5)_2 + MeO = CO(NHC_2H_5)_2 + MeS,$$

dagegen:

$$H_2N-C=S.NHC_6H_5 = H_2S + CN(NHC_6H_5)$$

$$3\,CS\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases} = 3\,H_2S + (N=C(NHC_6H_5))_3.$$

Der Thioharnstoff bildet nicht leicht lösliches Carbodiimid $C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}$, sondern es treten zwei Moleküle dieses Zwischenproduktes zusammen, und es

[1]) v. Hofmann, Ber. II, 601.

entsteht $C_2H_4N_4$, ein Körper, dessen Struktur noch nicht festgestellt ist. Wie L. Storch [1]) nachgewiesen hat, entsteht bei der Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lösung ein Disulfid der Form:

$$NH_2 . C(NH) . S . S . C(NH) . NH_2,$$

dessen Bildung auf eine unsymmetrische Konstitution des Thioharnstoffes schliessen lässt:

$$CSH \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Oxydiert man diesen Körper, so werden jedenfalls aus zwei Molekülen zwei Wasserstoffatome der HS-Gruppe entfernt, dann der Schwefel, worauf Polymerisation erfolgt.

R. Maly [2]) hat übrigens den Thioharnstoff kürzlich mit Kaliumpermanganat in neutraler wässriger Lösung direkt in Harnstoff übergeführt.

Dibenzylthioharnstoff wurde von J. Strakosch [3]) in Dibenzylharnstoff mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung übergeführt:

$$CS(NH . CH_2 . C_6H_5)_2 + HgO = HgS + CO(NHCH_2C_6H_5)_2$$

und ferner gelang es A. Brückner [4]), das Dinitrosulfocarbanilid mit Bleioxyd zu entschwefeln:

$$CS(NH . C_6H_4NO_2)_2 + PbO = CO(NHC_6H_4NO_2)_2 + PbS.$$

Analoge Reaktionen erfolgen bei Einwirkung von überschüssigem Quecksilberoxyd auf die alkoholische Lösung von Diphenylisobutylthioharnstoff [5]):

$$CS(NHC_6H_4 . C_4H_9)_2,$$

[1]) L. Storch, Chem. Z. 1890, 85, 1445.
[2]) R. Maly, Chem. Z. 1890, R. 323.
[3]) J. Strakosch, Ber. V, 696.
[4]) A. Brückner, Ber. VII, 1234.
[5]) Ann. 172, 169.

wie A. Pahl nachgewiesen hat; und nach Sell[1]) bei Einwirkung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd auf Ditolylthioharnstoff:

$$CS(NHC_6H_4 . CH_3)_2.$$

Eine Abweichung von obigen Reaktionen zeigt der Benzoylthioharnstoff, welcher von P. Griess[2]) mit Quecksilberoxyd erst in alkalischer Lösung entschwefelt werden konnte:

$$CS(NH . CO . C_6H_5)_2 + HgO + KOH$$
$$= CO(NH . CO . C_6H_5)_2 + HgS + KOH,$$

während Rathke und Schäfer den Austritt des Schwefels ohne Anwendung von Alkali beobachtet haben wollen.

Nun wurde — wie schon oben erwähnt — eine Substitution des Schwefels für Sauerstoff auch mit Silbernitrat erzielt; wie R. Andreasch[3]) mitteilt, gehen Mono- und Dimethylthioparabansäure mit Silbernitrat in wässriger Lösung schon beim Stehen in die entsprechenden Oxyparabansäuren über, deren Bildung allerdings durch Erwärmen beschleunigt wird:

$$CS\begin{cases} NCH_3 - CO \\ \qquad\quad | \\ NH - CO \end{cases} + 2\,AgNO_3 + H_2O$$

$$= CO\begin{cases} NCH_3 - CO \\ \qquad\quad | \\ NH - CO \end{cases} + Ag_2S + 2\,HNO_3$$

und ebenso:

$$CS(NCH_3 . CO)_2 + 2\,AgNO_3 + H_2O$$
$$= CO(NCH_3 . CO)_2 + Ag_2S + 2\,HNO_3.$$

---

[1]) Sell, Ann. 126, 161.
[2]) P. Griess, Ann. 172, 169.
[3]) R. Andreasch, Montsh. Ch. II, 279.

Die freiwerdende Salpetersäure muss von Zeit zu Zeit abgestumpft werden, um die Reaktion nicht zum Stillstand zu bringen.

Es erübrigt noch, an die Möglichkeit des Ersatzes von zwei Schwefelatomen durch zwei Sauerstoffatome zu erinnern, eine Erscheinung, welche beobachtet wird beim Kochen von Dithiocarbonsäuren, z. B. der Dithiobenzoësäure mit alkoholischem Kali:

$$C_6H_5 . CS . SK + 4KOH$$
$$= C_6H_5 . CO . OK + 2K_2S + 2H_2O.$$

Dieses letzte Beispiel abgesehen, wurde ein Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff seither nur an Substanzen versucht, welche die zwei freien Valenzen der Thiocarbonylgruppe CS = durch je einen Ammoniakrest gesättigt enthalten:

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \qquad CS\begin{matrix}NHR\\NH_2\end{matrix} \qquad CS\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}$$

bis B. Kühn und M. Liebert [1]) Versuche anstellten zur Überführung der Thiocarbonylgruppe des Phenylsenföles in die Carbonylgruppe, deren beide freien Valenzen durch einen zweiwertigen Ammoniakrest gesättigt sind.

Wenngleich eine umgekehrte Reaktion: die Überführung des Phenylisocyanats in Phenylsenföl von Michael und Palmer [2]) durch Phosphorpentasulfid mit nicht erheblicher Mühe ausgeführt wurde, so setzen sich der Bildung von Isocyanaten durch Substitution des Schwefels der Senföle grössere Schwierigkeiten entgegen.

Die in Frage kommenden sauerstoffhaltigen Reagentien sind entweder zu schwach, wie Bleioxyd,

---

[1]) B. Kühn und M. Liebert, Ber. XXIII, 1536.
[2]) Michael und Palmer, Americ. ch. journ. 6, 257.

oder es sind zu starke Oxydationsmittel, wie Bleidioxyd, Mangandioxyd, oder gar Phosphorpentoxyd und das bis jetzt allein mit Erfolg angewandte Quecksilberoxyd muss mit Rücksicht auf die durch Wasser leicht zersetzbaren Produkte — die Isocyanate — gut getrocknet werden, wobei es bedeutend an Reaktionsfähigkeit verliert, die dem frisch gefällten Quecksilberoxyd eigen ist. Während bei den alten Reaktionen Flüssigkeiten, wie Alkohol, Kalilauge als Lösung angewandt werden konnten und dadurch eine innige Berührung erzielt wurde, ist bei der Überführung der Senföle in Cyanate mit Quecksilberoxyd bis jetzt die Anwendung eines die Oberflächenwirkung vergrössernden Mediums ausgeschlossen.

Inwieweit mir der Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff bei den höheren Homologen des Phenylsenföles gelang, werde ich im experimentellen Teil zeigen.

Ossian Aschan[1]) schlägt vor, Phenylcyanat aus Oxanilsäure und Phosphorpentachlorid darzustellen. Meine Beobachtungen über diesen Prozess gebe ich später an und möchte hier nur noch erwähnen, dass O. Aschan bei der Darstellung von Phenylcyanat aus Oxanylchlorid die Bildung eines Zwischenproduktes im Sinne folgender Gleichung muthmasste:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . NH-CO \\ \quad\;\; Cl-CO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . N-CO \\ \qquad\quad \diagdown \; | \\ \qquad\qquad CO \end{array} + HCl,$$

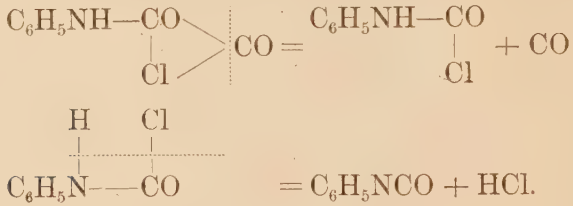
welches letztere in Kohlenoxyd und Phenylcyanat zerfallen soll.

Richtiger dürfte die Auffassung sein, dass sich erst unter Kohlenoxydabspaltung ein schon von

---

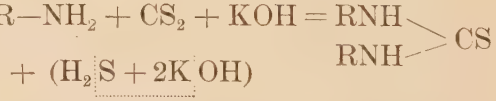
[1]) O. Aschan, Ber. XXIII, 1820, 1825.

Leuckardt[1]) beobachtetes und von Hentschel[2]) erhaltenes Monophenylharnstoffchlorid bildet, welches leicht in Salzsäure und Phenylisocyanat zerfällt:



Experimenteller Teil.

Zur Bereitung der Senföle wurden die entsprechenden Dithioharnstoffe hergestellt und zwar durch Erwärmen der Amine in alkoholischer Lösung mit Schmefelkohlenstoff und der gleichen Gewichtsmenge festen Kaliumhydroxydes am Rückflusskühler. Die Reaktion, welche im Sinne der Gleichung verläuft:



war nach ein bis zwei Stunden vollendet. Sodann wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen vertrieben und die Masse dann in salzsäurehaltiges Wasser (30 : 500) gebracht, hierauf filtriert und gewaschen.

[1]) Leuckardt, Ber. XVIII, 873.
[2]) Hentschel, Ber. XVII, 1284.

Etwa 15 g dieser feuchten Produkte wurden mit mässig konzentrierter Phosphorsäure am absteigenden Kühler erhitzt.

Sobald die für die Bildung der Senföle günstigste Konzentration erreicht war und etwas Senföl überging, wurde sofort mit Wasserdampf abgeblasen, um die erwünschten Produkte gleich nach ihrer Entstehung der zersetzenden Einwirkung der Phosphorsäure zu entziehen. Es wurden so den Angaben der Litteratur [1]) entsprechende Ausbeuten erzielt.

Phenylisocyanat wurde von B. Kühn und Liebert [2]) in 20 % Ausbeute erhalten; bei den höheren Cyanaten konnte ich ein solches Resultat nur schwer oder nicht erreichen, woran einerseits Schuld ist, dass die betreffenden Senföle nicht käuflich zu haben sind und ich daher mit kleineren selbst dargestellten Mengen arbeiten musste, andrerseits, dass gebildetes Isocyanat und unangegriffenes Senföl schwer zu trennen sind.

p-Tolylisocyanat aus p-Tolylsenföl.

$$p\,C_6H_4(CH_3)NCS + HgO = C_6H_4(CH_3)NCO + HgS.$$

7,4 g p-Tolylsenföl und 10,6 g trockenes Quecksilberoxyd wurden mit Sand im Ölbade auf 180° erwärmt, es trat bald Schwärzung ein; der Cyanatgeruch war jedoch erst bei 200° wahrzunehmen, welche Temperatur dann noch sieben Stunden beibehalten wurde.

---

[1]) v. Hofmann, Ber. I, 173; Ber. XV, 986.
Landolt, Ber. VIII, 719.
Mainzer, Ber. XV, 1414; Ber. XVI, 2017.
Sell, Ann. 126, 160.
Liebermann und Natanson, Ann. 207, 160.

[2]) B. Kühn und Liebert, Ber. XXII, 1536.

Bei 215° bildete sich schon Schwefeldioxyd. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Äther ausgezogen. Beim Destillieren des Auszuges ging p-Tolylisocyanat bei 184—187° über, dann bei 236° das unangegriffene Tolylsenföl.

Das am Siedepunkt und Geruch erkennbare Cyanat wurde zur weiteren Identifizierung mit Anilin versetzt, das Produkt mit verdünnter Salzsäure erhitzt und dann aus Alkohol umkrystallisiert; es war der von Henschel beschriebene p-Tolylphenylharnstoff entstanden, welcher bei 210° schmolz. p-Tolylisocyanat war in 14 % Ausbeute erhalten worden, das heisst 1,1 g.

o-Tolylisocyanat aus o-Tolylsenföl.

$$o\,C_6H_4(CH_3).NCS + HgO = C_6H_4(CH_3)NCO + HgS.$$

Zu 10 g o-Tolylsenföl wurde in einem Reagensglase grobes Glaspulver gegeben und hierauf 16 g trocknes Quecksilberoxyd, damit letzteres bei seinem allmählichen Herabgleiten mit dem Senföle in möglichste Berührung käme.

Bei 140° trat die Reaktion ein. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 205° wurde die heftig nach Cyanat riechende, erkaltete Masse mit Äther ausgezogen und der Auszug fraktioniert.

Der gegen 186° übergehende Teil wurde verwendet, um den Phenyl-o-Tolylharnstoff herzustellen; derselbe entstand beim Erwärmen von o-Tolylisocyanat mit Anilin; das Produkt wurde in Wasser gegossen, worin es allmählich erstarrte. Nach dem Waschen und Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Körper bei 213°. Huhn[1]) fand den

[1]) Huhn, Ber. XIX, 2410.

Schmelzpunkt 212°. Die Ausbeute des o-Tolylisocyanates betrug 20%, letzteres entsteht also leichter, als das p-Tolylisocyanat.

α- und β-Naphtylisocyanat aus α- und β-Naphtylsenföl.

Der Reindarstellung von Isocyanaten der Naphtylreihe aus den entsprechenden Senfölen setzen sich Schwierigkeiten entgegen, wie sie bei der Gewinnung aus Naphtylaminen mit Hülfe von Phosgen auftreten.

α- und β-Naphtylisocyanate entstehen, wenn man ihre Senföle mit Quecksilberoxyd zu gleichen Molekülen auf ca. 220° erhitzt, es ist der in der Hitze stechende aromatische Geruch der Naphtylisocyanate wahrnehmbar; zieht man aber dann mit Äther aus, so gehen Senföl und Cyanat in Lösung, aber durch Destillation oder Behandlung mit Ligroïn ist eine Trennung nicht zu erreichen.

Ich komme auf dieses Verhalten der Naphtylisocyanate später zurück.

Die Überführung der Senföle in die entsprechenden Isocyanate ist also bei allen angestellten Versuchen gelungen; so lange aber die höheren Senföle nicht technisch dargestellt werden, dürfte die Cyanatgewinnung mit Phosgen der zeitraubenden Senfölbereitung vorzuziehen sein.

In der Einleitung brachte ich den Vorschlag Ossian Aschan's[1]) in Erinnerung, welcher dahin geht, Phenylisocyanat aus Oxanilsäure und Phosphorpentachlorid herzustellen.

Ich erhielt trotz wiederholter Versuche aus 20 g Anilin und 24 g entwässerter Oxalsäure statt 24 g Oxanilsäure nur 20 g derselben und 4 g Oxanilid. Der ätherische Auszug gab mit Phosphorpentachlorid

[1]) O. Aschan, Ber. XXIII, 1820.

bei genauer Einhaltung der Vorschrift nur wenig Phenylcyanat. Diese Darstellungsweise, wenn eine solche für die höheren Homologen überhaupt anzuwenden ist, dürfe demnach doch mit Schwierigkeiten verbunden sein.

Da die Carbanilsäureester, welche A. W. v. Hofmann durch Phosphorpentoxyd in Cyanat überführte mit Hülfe von Chlorkohlensäureester und letztere mit Phosgen erhalten werden, so ist diese Reaktion nur als eine Bildungsweise der Isocyanate anzusehen, und wandte ich mich daher zur direkten Darstellung von aromatischen Isocyanaten aus Aminen und Phosgen.

III.

Über die Darstellung von aromatischen Isocyanaten aus Aminen und Phosgen.

Phenylisocyanat

C_6H_5NCO

und die übrigen zu beschreibenden Isocyanate wurden aus den Aminen gewonnen bei Einwirkung von Phosgen [1]), und zwar mit Hülfe eines Apparates, der sich zusammensetzte aus einer tubulierten weithalsigen Retorte, welche durch Asbestdichtung mit zwei Vorlagen verbunden war, an die sich ein Gefäss anschloss, um die sich im Gasableitungsrohre kondensierende Salzsäure aufzunehmen.

Gut getrocknetes salzsaures Anilin wurde auf dem Sandbade bis zum Schmelzen erhitzt und Phosgengas auf dasselbe geleitet. Die Masse erwärmte sich stark und erstarrte. Die Temperatur wurde nun rasch gesteigert und der Phosgenstrom verstärkt, damit die Reaktion erfolge im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH_2 + Cl_2CO = C_6H_5NCO + 2HCl$$

und nicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . NH \\ C_6H_5 . NH \end{matrix} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \Big\rangle CO = \begin{matrix} C_6H_5 . NH \\ C_6H_5 . NH \end{matrix} \Big\rangle CO + 2HCl$$

[1]) Hentschel, Ber. XVII, 1284.

Man lässt die Reaktion weiter gehen, bis die letzten Spuren des Retorteninhaltes anfangen, als braunes Öl überzugehen.

Wird der Retortenhals bei Anfang des Prozesses durch mitgerissenen Diphenylharnstoff verstopft, so kann man auch an der Asbestdichtung erwärmen und so den Gasen freien Abzug verschaffen.

Das Destillat wird auf 30—40° erwärmt, bis alles Phosgen und Salzsäure entwichen ist, dann steigert man die Temperatur und das Phenylisocyanat geht bei 166° als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über.

260 g Phosgengas ergaben 160 g Phenylisocyanat, aus welchem sich beim Stehen noch einige Krystalle von Diphenylharnstoff Smp. 235° abschieden.

p-Tolylisocyanat

$p\,C_6H_4(CH_3)NCO$

wurde — wie Henschel[1]) empfiehlt — so gewonnen, dass man erst den p-Ditolylharnstoff herstellte und diesen nochmals einem Phosgenstrome aussetzte, worauf ein klares Öl übergeht, welches wie Phenylisocyanat gereinigt wurde und dann bei 187° siedete.

Eine direkte Darstellung ist schwierig, doch gelang sie mir, als ich geschmolzenes p-Toluidin in eine vorgewärmte Retorte goss und rasch Phosgen einwirken liess.

o-Tolylisocyanat

$o\,C_6H_4(CH_3)NCO$

ist mittels Phosgen noch nicht hergestellt worden. Es ist leichter als p-Tolylisocyanat darzustellen, und geht, wenn man in oben beschriebener Weise

[1]) Henschel, Ber. XXI, 505.

arbeitet, fast ganz rein über. Die Bildung von o-Tolylisocyanat erfolgt schon deshalb leichter, weil das angewandte flüssige o-Toluidin leichter reaktionsfähig ist, als das feste p-Toluidin.

50 g o-Toluidin und 120 g Phosgengas lieferten 41 g o-Tolylisocyanat. Die Reaktion versinnlicht folgende Gleichung:

$$o\,C_6H_4(CH_3)NH_2 + COCl_2 = o\,C_6H_4(CH_3)NCO + 2\,HCl.$$

o-Tolylisocyanat siedete bei der von Girard[1]) angegebenen Temperatur von 186°, welcher es aus Tolylcarbaminsäureacethylester und Phosphorpentoxyd gewann. Stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit.

asym. m-Xylylisocyanat.

$$C_6H_3(CH_3)_2NCO.$$

Den früheren Versuchen entsprechend, setzte ich auch asymmetrisches m-Xylidin in der Siedehitze einem Phosgenstrome aus, die Cyanatbildung erfolgte glatt, wenn Temperatur und Phosgenstrom genau beobachtet wurden, so dass kein unangegriffenes Xylidin mitgerissen wurde. Das Produkt reinigte ich — wie schon beschrieben — es zeigte nach einmaliger Destillation den Siedepunkt 200°.

Lässt man Phosgen auf käufliches Xylidin einwirken, so siedet das Reaktionsprodukt zwischen 201—205°.

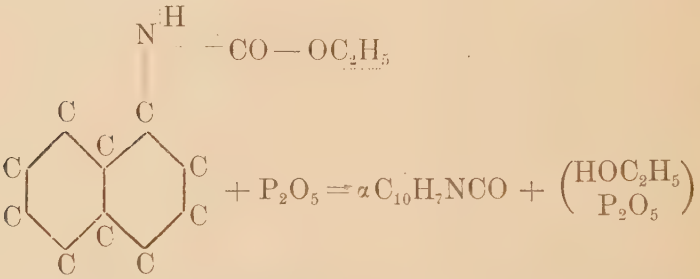
Der Geruch des m-Xylylisocyanates ist nicht mehr so intensiv und unangenehm, wie derjenige der niedereren Homologen.

[1]) Girard, Ber. VI, 445.

α-Naphtylisocyanat.

$\alpha C_{10}H_7NCO$.

A. W. v. Hofmann[1]) hatte α-Naphtylisocyanat erhalten bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Naphtylurethan:



Reines α-Naphtylamin wurde geschmolzen und sofort ein mässiger Phosgenstrom übergeleitet. Die Temperatur wurde bis zum Schmelzpunkt der anfangs erstarrten Masse gesteigert und der Phosgenstrom verstärkt. Das rotgefärbte Destillat — eine dicke Flüssigkeit — wurde zur Entfernung von Salzsäure und Phosgen schwach erwärmt, worauf α-Naphtylisocyanat bei 269° überging, später folgte etwas α-Dinaphtylharnstoff, der bei 270° unter Zersetzung schmilzt. Ein kleiner Teil desselben ging schon mit dem Cyanate über, schied sich jedoch aus der stark lichtbrechenden, farblosen Flüssigkeit aus, welch' letztere dann bei 270° siedete und bei gewöhnlicher Temperatur einen nur wenig stechenden, aromatischen Geruch zeigte.

Nach einigen Wochen bildete das α-Naphtylisocyanat eine eiweissartige, weiche Masse und scheint so das Bestreben zu haben, sich zu polymerisieren.

Die Ausbeute von α-Naphtylisocyanat aus α-Naphtylamin betrug 18 %. Trotz Änderung der Temperatur

[1]) v. Hofmann, Ber. III, 658.

und Stärke des Phosgenstromes war ein ziemlicher Rückstand in der Reaktionsretorte geblieben, welcher α-Dinaphtylharnstoff und α-Dinaphtylamin enthielt; diese Reaktion bespreche ich später.

Die Cyanatbildung in der Naphtylreihe ist also weniger glatt und tritt diese Erscheinung noch viel schärfer auf, wenn man in gleicher Weise β-Naphtylisocyanat herzustellen sucht.

β-Naphtylisocyanat.

$\beta C_{10}H_7NCO.$

Ich wandte zunächst käufliches β-Naphtylamin an und leitete die Reaktion, wie ich bei den früher beschriebenen Prozessen angegeben habe. Das als stark lichtbrechende Flüssigkeit übergehende Öl erstarrte mit dem übergerissenen substituierten Harnstoff in der Vorlage. Ein nochmaliges Überleiten von Phosgen über das Destillat ergab kein besseres Resultat. Daher erwärmte ich das Reaktionsprodukt zur Vertreibung von Phosgen und Salzsäure, worauf der charakteristische Cyanatgeruch auftrat, jedoch wenig stechend, angenehm aromatisch. Der Geruch verschwand fast völlig, als die rote Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrte.

Durch Destillation war hier keine Reinigung, resp. Trennung der Produkte zu erzielen; das Cyanat musste ausgezogen werden.

Äther ist — wenn auch wasserfrei — zur Extraktion der Isocyanate nicht recht geeignet, da geringe Mengen vorhandener subsituierter Harnstoffe mit dem Isocyanat in Lösung gehen. Ebenso wirkt Ligroïn in der Wärme.

Ich zerkleinerte nun das bei der Einwirkung von Phosgen auf β-Naphtylamin übergegangene Produkt, schüttelte es mit Ligroïn in der Kälte aus und

erhielt beim Verdunsten des Ligroïns eine feste, fast geruchlose weisse Masse. Der so erhaltene Körper -- etwa 13 % der theoretischen Menge — konnte nicht weiter gereinigt werden: er erweichte bei 48°, wurde bei 150° dünnflüssig, um bei 43° wieder zu erstarren.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0988 g Substanz lieferten
0,2866 g Kohlendioxyd und
0,0324 g Wasser.

0,2813 g Substanz gaben 20,4 ccm Stickstoff bei 22° und 763,8 mm.

Berechnet für $\beta C_{10}H_7NCO$:	Gefunden:
C = 78,1	79,1
H = 4,14	3,64
N = 8,28	8,29

Der in Ligroïn unlösliche, das heisst nur beim Erwärmen teilweise lösliche Rückstand wurde mit Äther ausgekocht und schmolz alsdann bei 273°, er darf als

β-Trinaphtylharnstoff

$$\beta CO\begin{cases} NH(C_{10}H_7) \\ N\ (C_{10}H_7)_2 \end{cases}$$

angesehen werden, denn die Analysen zeigen folgende Zahlen:

0,0725 g Substanz gaben
0,2273 g Kohlendioxyd

und 0,1037 g Substanz gaben 5,8 ccm Stickstoff bei 21,5° und 762,4 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{22}N_2O$:	Gefunden:
C = 84,93	85,50
N = 6,39	6,41

Der sehr grosse Retortenrückstand wurde mit Benzol und Thierkohle behandelt, dann mit Eisessig.

Aus der Lösung mit Benzol fielen perlmutterglänzende Blättchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 170,5° zeigten und sich als β-Dinaphtylamin erwiesen.

0,2136 g Substanz gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 22° und 752,0 mm.

Berechnet für $NH(C_{10}H_7)_2$:	Gefunden:
N = 5,20	5,48

Die Ausbeute betrug etwa 40 %. Es hatte sich also wenig β-Naphtylisocyanat bilden können, weil das β-Naphtylamin im nascierenden Salzsäurestrom leicht in β-Dinaphtylamin übergeführt wird. Ähnlich verhält sich α-Naphtylamin.

Ein Versuch mit reinem β-Naphtylamin vergrösserte die Mengen der erzielten Produkte in keiner Richtung.

Aus dem oben erwähnten Auszuge mit Eisessig resultierten weisse Krystalle, welche oberhalb 305° schmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung lässt annehmen, dass β-Dinaphtylharnstoff vorliegt, denn eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,0596 g Substanz lieferten 4,7 ccm N bei 20,5° und 761,5 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N = 8,94	9,06

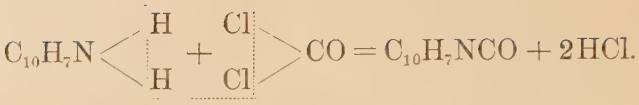
Freilich stellte Huhn[1]) den genannten Körper durch Entschwefeln von β-Dinaphtylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd her und beobachtete seinen Schmelzpunkt bei 293° liegend.

Die Einwirkung von Phosgen auf β-Naphtylamin erfolgt also im Wesentlichen in der Art, wie folgende Formelgleichungen zum Ausdrucke bringen:

---

[1]) Huhn, Ber. XIX, 2406.

I.



II.

$$4\,C_{10}H_7NH_2 + 2\,HCl = 2\,(C_{10}H_7)_2NH + 2\,NH_4Cl.$$

Die Bildung von Chlorammonium erklärte so auch die ungewöhnlich stark auftretenden weissen Nebel, welche aus dem Gasableitungsrohre entwichen.

Ausser oben genannten Reaktionen tritt noch — wie nachgewiesen — die Bildung substituierter Harnstoffe ein.

Es gelang mir also, mit Phosgen alle aromatischen Isocyanate herzustellen, welche erwartet wurden, selbst das β-Naphtylisocyanat, das man auf anderem Wege noch nicht erhalten oder isolieren konnte.

IV.

Über einige Derivate aromatischer Isocyanate.

s-Phenyl-m-Xylylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2\,m \end{cases}$$

7,3 g m-Xylylisocyanat wurden in ätherischer Lösung mit 4,6 g Anilin versetzt. Es fiel ein weisser Körper aus, der mit Äther gewaschen wurde. Er löste sich in Alkohol und Eisessig. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol schmolz der Körper bei 205 °.

0,0711 g Substanz lieferten 7,7 Volumina Stickstoff bei 21 ° und 755 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N = 11,66	12,30

Der Körper war entstanden, wie die Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_3(CH_3)_2NCO + C_6H_5NH_2$$
$$= C_6H_3(CH_3)_2NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Nun stellte ich denselben Körper her, indem ich 1,0 g Phenylisocyanat mit 1 g m-Xylidin (das heisst gleiche Moleküle) in ätherischer Lösung vereinigte; das Produkt verhielt sich, wie das erst erhaltene, es schmolz bei 204—205 °.

s. o-Tolyl-m-Xylylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,.\,C_6H_4(CH_3)\ o \\ NH\,.\,C_6H_3(CH_3)_2\ m \end{cases}$$

Ich gab gleiche Moleküle o-Toluidin 2 g und m-Xylylisocyanat 2,8 g in ätherischer Lösung zusammen. Es fiel beim Umrühren ein weisser Körper aus, den ich mit Äther wusch und aus absolutem Alkohol umkrystallisierte; der Schmelzpunkt lag dann bei 222°. In Alkohol und Benzol war dieser Körper jedoch schwer löslich, er löste sich aber leichter in heissem Eisessig.

0,0821 g Substanz lieferten 8,3 ccm Stickstoff bei 20,5° und 764 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N = 11,02	11,65

Der Reaktion entspricht die Gleichung:

$$o\,C_6H_4(CH_3)NH_2 + m\,C_6H_3(CH_3)_2NCO$$
$$+ \begin{matrix} o\,C_6H_4(CH_3)\,.\,NH \\ m\,C_6H_3(CH_3)_2\,NH \end{matrix}\Big\rangle CO.$$

Denselben Körper stellte ich nun noch zur Controle des Schmelzpunktes, welcher als richtig befunden wurde, dar durch Addition von 1,3 g o-Tolylisocyanat mit 1,2 g m-Xylidin in ätherischer Lösung. Entstehung und Behandlung des Produktes ist den obigen Beschreibungen gleich.

Piperidin-m-Xylylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,.\,C_6H_3(CH_3)_2\ m \\ N\begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{cases} CH_2 \end{cases}$$

1,7 g Piperidin vereinigten sich sehr heftig mit 2,9 g m-Xylylcyanat in ätherischer Lösung. Der

neue Körper war in Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Eisessig in der Kälte. Die weissen Nadeln schmolzen bei 120 °.

Die Entstehungsgleichung für diesen Körper ist folgende:

$$C_6H_3(CH_3)_2NCO + C_5H_{10}NH$$
$$= C_6H_3(CH_3)_2NH - CO - N = C_5H_{10}.$$

0,0937 g Substanz gaben 10,1 ccm Stickstoff bei 18 ° und 756,2 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
N = 12,06	12,44

β-Napthylaetylurethan.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_7\,\beta \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

Um die Entstehung des β-Naphtylisocyanates bei der Einwirkung von Phosgen auf β-Naphtylamin noch auf anderem Wege zu beweisen, stellte ich das β-Naphylaethylurethan her, und zwar indem ich β-Naphtylcyanat mit absolutem Alkohol erwärmte. Zur Entfernung kleiner Beimengungen filtrierte ich und krystallisierte die aus dem Filtrate wachsenden Nadeln noch dreimal um, sie zeigten dann den Schmelzpunkt 71 ° (aus Alkohol).

0,2477 g Substanz gaben:
0,6648 g Kohlendioxyd und
0,1437 g Wasser.

0,1313 g Substanz gaben 7,9 ccm Stickstoff bei 22 ° und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C = 72,55	73,19
H = 6,04	6,44
N = 6,51	6,76

Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

$$\beta C_{10}H_7NCO + HOC_2H_5 = CO\begin{cases} NH \cdot C_{10}H_7 \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

Diphenylacetylbiuret.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$$
$$CO\begin{cases} \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Wenn man äquivalente Mengen Phenylcyanat und Acetamid unter einem Luftkühler bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches erhitzt, so entsteht — wie B. Kühn beobachtet hat — der von Mac Creath zuerst gewonnene symmetrische Phenylacetylharnstoff [1]):

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$$

Erhitzt man dagegen gleiche Moleküle Phenylcyanat (5 g) und Acetamid (2,5 g) eine Stunde im geschlossenen Rohre auf 230 °, so tritt, wie ich bemerkt habe, eine andere Reaktion ein.

Ich befreite den gelb-krystallinisch erstarrten Röhreninhalt mit Wasser von Acetamid, behandelte dann mit Salzsäure und filtrierte. Das alkalisch gemachte Filtrat schüttelte ich mit Äther aus, und konnte aus diesem Auszuge mit Ligroïn seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 136 ° fällen. Von der Verfolgung derselben sah ich ab.

Den in Salzsäure unlöslichen Teil kochte ich mit Alkohol und Thierkohle; aus dem Filtrate fielen verfilzte Nadeln, die bei 174 ° schmolzen.

---

[1]) Mac Creath, Ber. VIII, 1181.

0,1790 g Substanz ergaben:
0,4211 g Kohlendioxyd und
0,0781 g Wasser.

0,1046 g Substanz gaben:
0,2470 g Kohlendioxyd.

0,3398 g Substanz gaben 46 ccm Stickstoff bei 29° und 759,7 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_3$:		Gefunden:	
C = 64,64		64,15	64,40
H = 5,05		4,84	
N = 14,14		14,86	

Nach der Formelgleichung:

$$2\,C_6H_5NCO + CH_3 . CO . NH_2 = \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup NH . C_6H_5 \\ \diagdown N . COCH_3 \\ \diagup NH . C_6H_5 \end{matrix}$$

war also ein Diphenylacetylbiuret entstanden, als Glied einer neuen Reihe von Verbindungen.

Vita.

Autor dieser Abhandlung Georg Wirsing ist geboren zu Schweinfurt. Als Sohn des Farben-Fabrikanten Theodor Wirsing und seiner Gattin, Frau Bitta Wirsing, geb. Freiin von der Tann, besuchte ich das humanistische Gymnasium meiner Vaterstadt. Nach mehrjährigem Studium an der königl. Industrieschule in Nürnberg besuchte ich die technische Hochschule in München, hierauf das Polytechnikum zu Zürich und führte schliesslich oben mitgeteilte Untersuchungen in Berlin aus.

Meiner Herren Professoren gedenke ich in steter Verehrung.